

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 06 JAN 2005
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 54 245.0

Anmeldetag: 18. November 2003

Anmelder/Inhaber: AMI - Agrolinz Melamine International GmbH,
Linz/AT

Bezeichnung: Antibakterielles Additiv

IPC: C 08 K, C 08 L, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 02. Dezember 2004.
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Sieg

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

A 9161
06/00
EDV-L

BEST AVAILABLE COPY

Antibakterielles Additiv

Die Erfindung betrifft ein antibakterielles Additiv für Melaminharze gemäß

5 Anspruch 1, ein antibakterielles Melaminharz gemäß Anspruch 16, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Melaminharzes gemäß Anspruch 17, ein antibakterielles Laminat gemäß Anspruch 21, ein Verfahren zur Herstellung eines antibakteriellen Laminates gemäß Anspruch 22 sowie die Verwendung eines antibakteriellen Laminates gemäß Anspruch 24.

10

Melaminharze finden vielfache industrielle Anwendung beispielsweise für die Beschichtung von Oberflächen oder auch für die Herstellung von dekorativen Laminaten. Unter den Melaminharzen haben Melamin – Formaldehyd - und Melamin / Harnstoff - Formaldehydhärze die größte technische Bedeutung. Durch 15 ihre ausgezeichneten Eigenschaften wie Kratzfestigkeit, Flammfestigkeit, chemische und mechanische Beständigkeit sowie ihre Härte sind sie überaus geeignet für stark beanspruchte Gegenstände und vor allem Oberflächen des täglichen Gebrauchs. Klassische Anwendungen von Melaminharzen sind beispielsweise in Form von Melaminharzlaminaten für Fußböden oder für 20 Möbeloberflächen.

Aufgrund steigenden weltweiten Bedarfs solcher Laminate und Einsatz auch in Bereichen, in denen hygienisch kritische Bedingungen herrschen, besteht Nachfrage an Oberflächen mit antibakteriellen Eigenschaften. Antibakteriell

25 bedeutet, dass die Gesamtkeimanzahl auf der betreffenden Oberfläche über einen gewissen Zeitraum lang konstant oder sogar abnehmend ist. Speziell in dichtbevölkerten Regionen mit bedenklichen epidemiologischen Rahmenbedingungen im Wohnbereich und im öffentlichen Bereich schaffen antibakterielle Oberflächen die Grundlage für ein Anheben der Lebensqualität und 30 der Gesundheit der Bevölkerung. Darüber hinaus bieten beispielsweise im Bereich von Krankenhäusern und Biolabors antibakterielle Oberflächen zusätzliche Sicherheit vor Kontaminationen.

Aus der JP 61258079 A sind antibakterielle Polyesterfasern bekannt, welche eine antibakterielle Wirksubstanz sowie Alkylenglykol enthaltende Acrylkomponenten oder Melaminkomponenten enthalten und eine dauerhafte antibakterielle Wirkung aufweisen.

5

Aus der Literatur sind weiters Additive bekannt, die Melaminharze antibakteriell ausstatten.

10

Die JP 08073702 A betrifft beispielsweise antibakterielle Melaminharze, die eine Mischung von Aluminium-, Magnesium- und Siliziumoxiden sowie elementares Silber und Zink als antibakteriellen Wirkstoff enthalten. Damit können antibakterielle Eigenschaften für bis zu 48 Stunden erreicht werden. Der Nachteil dieses Additives ist seine kurz andauernde antibakterielle Eigenschaft und die große Anzahl an antibakteriellen Einzelkomponenten; je mehr Einzelkomponenten 15 einem Melaminharz zugegeben werden, umso schwieriger ist es, alle Bestandteile der Harzflotte mengenmäßig optimal aufeinander abzustimmen.

In der JP 07329265 A wird ebenfalls ein antibakterielles Melaminharz in Form eines dekorativen Panels beschrieben. Ein Overlay Papier wird mit einem 20 antibakteriellen Melaminharz imprägniert und anschließend mit einem oder mehreren phenolharzgetränkten Kernpapieren zu einem Laminat verpresst. Das Melaminharz erhält seine antibakteriellen Eigenschaften durch eine der Komponenten Silber, Benzalkonium, Cetylpyridinium oder Isopropylmethylphenol. Um die antibakterielle Komponente kompatibel mit dem Melaminharz zu machen, 25 muss sie in einem separaten Verarbeitungsschritt auf ein linares Phosphat als Trägermaterial aufgebracht werden. Erst in dieser Form kann sie dem Melaminharz zugegeben werden.

Die WO 03/009827 A1 betrifft Melaminharze, die antimikrobiale Substanzen 30 enthalten. Die antimikrobiale Komponente ist dabei eine Mischung aus einem Diphenyletherderivat und Orthophenylphenol, einer Substanz mit unerwünscht hohem Dampfdruck, deren Einsatz nur in speziellen Fällen gerechtfertigt ist. Nachteilig an dieser Mischung ist, dass es leicht von der Harzoberfläche

ausgewaschen werden kann, so dass die antibakterielle Wirkung mit der Zeit abnimmt.

Als weitere antibakterielle Komponenten sind beispielsweise Zink- oder Natriumpyrithione, Azole, Hydrochlorid, Carbanilid sowie Silber, Kupfer und Zink in Zeolit oder amorphem Glaspulver beschrieben. Da einige dieser Komponenten mit dem Melaminharz reagieren können, müssen sie vor dem Zusatz zum Melaminharz in ein mit dem Melaminharz kompatibles Trägermaterial eingekapselt werden, was einen zusätzlichen hohen Arbeitsaufwand bedeutet.

10

Die US 6248342 B1 beschreibt antibakterielle Laminate, in deren melaminharzgetränkte Oberfläche eine anorganische, ein Metallion enthaltende antibakterielle Wirksubstanz eingearbeitet ist. Als antibakterielle Wirksubstanz werden bevorzugt Zeolite verwendet, welche Metallionen wie beispielsweise Ag,

15

Cu, Zn, Hg, Sn, Pb, Bi, Cd, Cr oder Mischungen davon enthalten. Durch Ionenaustauschprozesse gelangen die Metallionen an die Laminatoberfläche und ermöglichen so die antibakterielle Wirkung. Nachteilig dabei ist, dass die Metallionen während des Ionenaustauschprozesses in deren Oxide, Hydroxide oder sonstige Salze umgewandelt werden können, sich in dieser Form an der Laminatoberfläche absetzen und somit dort die antibakterielle Wirkung abschwächen. Ein weiterer Nachteil aus gesundheitlicher Sicht ist der Einsatz von Schwermetallen bei Verwendung dieser Zeolite.

20

Es stellte sich demnach die Aufgabe, ein antibakterielles Additiv für Melaminharze zu entwickeln, welches obengenannte Nachteile nicht aufweist. Neben einer effektiven und dauerhaften antibakteriellen Wirkung werden an ein solches Additiv weitere Anforderungen gestellt. Es soll möglichst keine gesundheitlich bedenklichen Substanzen enthalten und es soll die charakteristischen Material- und Verarbeitungseigenschaften wie Imprägnier- und Härtungsverhalten des Melaminharzes nicht negativ beeinflussen. Weiter soll das Additiv in möglichst einfacher Art und Weise in das Melaminharz eingearbeitet werden können. Darüber hinaus soll es mit dem Harz kompatibel sein und dauerhaft in das Melaminharz eingebunden sein.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein antibakterielles Additiv für Melaminharze, insbesondere für Melamin / Formaldehyd oder Melamin / Harnstoff / Formaldehyd Harze, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens ein Boratsalz als antibakteriellen Wirkstoff aufweist, wobei das Boratsalz ein Salz der Orthoborsäure H_3BO_3 und/oder der Metaborsäure HBO_2 und/oder von Polyborsäuren $H_{n-2}B_nO_{2n-1}$ ist.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen antibakteriellen Additivs ist, dass durch die Verwendung von Boratsalzen die Anzahl und die Menge der im Additiv

enthaltenen Wirkstoffe gering gehalten werden kann. Auf diese Weise ist die quantitative Abstimmung mit den sonstigen Bestandteilen der Melaminharzflotte unproblematisch. Während bei anderen antibakteriellen Wirkstoffen negative Effekte auf den pH-Wert und somit das Härtungsverhalten der Melaminharze auftreten, weisen das erfindungsgemäße Additiv enthaltende Melaminharze diese

Probleme nicht auf.

Ein weiterer Vorteil ist, dass die eingesetzten Wirkstoffe des Additivs gesundheitlich unbedenklich sind.

Darüber hinaus sind sie ohne weitere zusätzliche Arbeitsschritte wie beispielsweise Einkapseln in oder Aufbringen auf ein Trägermaterial mit dem Melaminharz kompatibel. Die Wirkstoffe werden während des Laminatherstellungsprozesses fest in das Melaminharz eingebunden und ermöglichen somit eine dauerhaft gleichbleibende antibakterielle Eigenschaft der Lamine.

Das erfindungsgemäße Additiv wird insbesondere für Melamin-Formaldehyd- oder Harnstoff/Melamin-Formaldehydharze verwendet.

Weitere vorteilhafte Beispiele für verwendbare Melaminharze sind solche, die durch Kondensation von Melamin oder Mischungen von Harnstoff mit Melamin mit Aldehyden der Kettenlängen C₁-C₁₀ entstehen. Auch Mischungen von Aldehyden dieser Kettenlängen, wie beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd, Furfural, Glyoxal, Glutaraldehyd,

Phthalaldehyd, Terephthalaldehyd, Isobutyraldehyd, Aceton oder Ketone, wie beispielsweise Methylethylketon und Diethylketon sind möglich.

Beispiele für Melaminharze sind auch solche, die durch Umsetzung mit C₁-C₄-

5 Alkoholen verethert und anschließend gegebenenfalls mit C₄-C₁₈- Alkoholen umgeethert werden. Solche Melaminharze sind beispielsweise in der WO 03/046053 A1 beschrieben.

Weiters sind solche Melaminharze möglich, die nach der Veretherung

10 beispielsweise mit Diolen partiell umgeethert und / oder mit Bisepoxiden partiell umgesetzt werden.

Der Vorteil solcher modifizierter Melaminharze ist, dass sie nach thermoplastischen Verarbeitungsmethoden wie beispielsweise Extrusion oder
15 Spritzguss verarbeitet werden können. Mit dem erfindungsgemäßen antibakteriellen Additiv können auf diese Weise Formteile mit antibakteriellen Eigenschaften hergestellt werden.

Die Melaminharze können Füllstoffe und Modifikatoren wie beispielsweise

20 Elastifikatoren sowie Härter, Netzmittel, Trennmittel oder sonstige übliche Zusätze enthalten.

Die Boratsalze der Orthoborsäure H₃BO₃, der Metaborsäure HBO₂ oder von Polyborsäuren H_{n-2}B_nO_{2n-1} werden mangels eines einheitlichen

25 Nomenklatursystems üblicherweise über empirische Formeln beschrieben, beispielsweise über die Anzahl der Kationen und Bor-Atome in der einfachsten stöchiometrischen Einheit. Auch Oxidformeln oder die Namen der entsprechenden Borat-Minerale werden als Beschreibungsmerkmale verwendet.

30 Bevorzugterweise werden im erfindungsgemäßen Additiv Boratsalze verwendet, die durch folgende Formeln beschrieben werden können:

$M_a B_b O_c * d H_2O$ und/oder

$M_a N_a \cdot B_b O_c * d H_2O$ wobei

a, a' = 1 oder 2

5 b = 1 bis 8

c = 1 bis 13

d = 0 bis 10

M, N = NH₄, Na, K, Li, Ca, Mg, Zn und wobei

M, N, a und a' gleich oder verschieden sein können.

10

Mögliche Borate im erfindungsgemäßen Additiv sind beispielsweise

Na₂B₄O₇ * dH₂O mit d = 0, 5 oder 10; NaBO₂ *dH₂O mit d = 2 oder 4;

NaB₅O₈*5H₂O; Na₂B₈O₁₃*4H₂O; Ca₂B₆O₁₁*5H₂O; NaCaB₅O₉*dH₂O mit d= 5 oder

8; LiBO₂*8 H₂O; LiB₅O₈*5H₂O; Li₂B₄O₇*3H₂O; K₂B₄O₇*4H₂O; KB₅O₈*4H₂O;

15 NH₄B₅O₈*4H₂O; (NH₄)₂B₄O₇*4H₂O; Zn₂B₆O₁₁*dH₂O mit d = 3,5, 7-7,5, 9;

ZnB₂O₄*2H₂O.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen
antibakteriellen Additivs ist mindestens ein Boratsalz technisches Zinkborat ZnO *
20 B₂O₃ * dH₂O oder technisches Natriumborat Na₂O * B₂O₃ *dH₂O mit d = 10, wobei
das technische Zinkborat 45 Gew% ZnO und 36 Gew% B₂O₃ aufweist.

Besonders vorteilhaft ist weiters ein antibakterielles Additiv, welches als einziges
Boratsalz technisches Zinkborat ZnO * B₂O₃ * d H₂O aufweist.

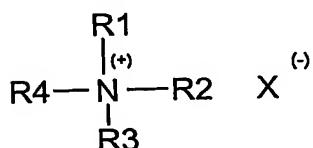
25

Dabei ist es vorteilhaft, wenn die Menge an Boratsalz im Additiv 0,1 bis 3 Gew%,
bevorzugt 1 bis 2, 5 Gew%, besonders bevorzugt 1,8 bis 2,2 Gew%, bezogen auf
die Menge des Melaminharzes, beträgt.

30 Der Vorteil dieser Boratsalze als antibakterielle Wirkstoffe ist, dass mit ihnen
besonders gute antibakterielle Eigenschaften im Melaminharz erzielt werden
können. Ein weiterer Vorteil dabei ist, dass die dafür benötigte Wirkstoffmenge
gering ist. Eine geringe Wirkstoffmenge ist deshalb positiv, weil das Additiv dann

technisch leicht handhabbar ist, das heißt, gut mit dem Melaminharz vermischt werden kann.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das antibakterielle Additiv zusätzlich zu mindestens einem Boratsalz mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



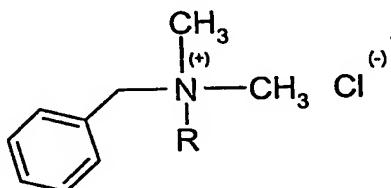
mit $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$,

$\text{R}_4 = \text{C}_1\text{-C}_{20}\text{ Akyl oder Benzyl}$

10 und wobei $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ und R_4 gleich oder verschieden sein können und $\text{X} = \text{Chlorid}$ oder Bromid ist.

Der Vorteil eines antibakteriellen Additivs mit mindestens einem Boratsalz und mindestens einer quaternären Ammoniumverbindung ist die synergistische Wirkung der antibakteriellen Wirkstoffe. Dies bedeutet, dass für das Erzielen einer bestimmten antibakteriellen Wirksamkeit bei Verwendung einer Mischung eine geringere Gesamtmenge als bei Verwendung der Einzelkomponenten nötig ist.

15 In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform wird als quaternäre Ammoniumverbindung Benzalkoniumchlorid verwendet. Als Benzalkoniumchlorid wird die Substanz Alkylbencyldimethylammoniumchlorid bezeichnet, wobei R im Verkaufsprodukt nicht einheitlich definiert ist.



Benzalkoniumchlorid ist eine auf dem Markt erhältliche Substanz, die sowohl in flüssiger als auch in fester Form angeboten wird. Somit kann je nach den technischen Gegebenheiten wie beispielsweise Viskosität des verwendeten Melaminharzes die optimale Einsatzform gewählt werden.

Besonders bevorzugt ist ein antibakterielles Additiv, das eine Mischung aus technischem Zinkborat $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot dH_2O$ und/oder technischem Natriumborat $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot dH_2O$ mit $d = 10$ und Benzalkoniumchlorid aufweist, wobei das

5 Gewichtsverhältnis technisches Zinkborat und/oder technisches Natriumborat : Benzalkoniumchlorid im Melaminharz vorteilhafterweise 2 : 2 : 1 ist.

Weiterhin bevorzugt ist es, wenn die Menge an technischem Zinkborat $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot dH_2O$ und/oder technischem Natriumborat $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot dH_2O$ mit $d = 10$ und 10 die Menge an Benzalkoniumchlorid im Additiv 0,1 bis 1 Gew%, bevorzugt 0,2 bis 0,6 Gew%, bezogen auf die Menge des Melaminharzes, ist.

Mit einem solchen Additiv ist eine sehr gute antibakterielle Wirksamkeit bei gleichzeitig sehr guter technischer Verarbeitbarkeit während der 15 Laminatherstellung gegeben. Beim Imprägnieren eines Flächengebildes mit einem das Additiv enthaltenden antibakteriellen Melaminharz ist entscheidend, dass sich die im Melaminharz enthaltenen antibakteriellen Wirkstoffe des Additivs gleichmäßig auf dem Flächengebilde verteilen. Dies wird bei einer Ausführungsform, in der das Melaminharz eine Mischung von Zinkborat und / oder 20 Natriumborat und Benzalkoniumchlorid enthält, besonders gut erreicht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein antibakterielles Melaminharz, das ein erfindungsgemäßes antibakterielles Additiv enthält sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen antibakteriellen Melaminharzes.

25 Bei der Herstellung des erfindungsgemäßigen antibakteriellen Melaminharzes wird ein in gelöster Form vorliegendes Melaminharz mit üblichen Mischvorrichtungen wie beispielsweise Rührern mit dem erfindungsgemäßigen antibakteriellen Additiv vermischt. Dabei ist es wichtig, dass die Mischung aus antibakteriellem Additiv 30 und Melaminharz gut gerührt wird, sodass eine möglichst gleichmäßige antibakterielle Melaminharzsuspension erhalten wird, in welcher die Teilchen andauernd in Schweben gehalten werden.

Üblicherweise liegt das Melaminharz, dem das Additiv zugemischt wird, als wässrige oder alkoholische Lösung vor.

Das Additiv kann dem Melaminharz in fester und/ oder flüssiger Form zugemischt werden.

5 Das im Additiv enthaltene Boratsalz kann gemeinsam mit und/oder nach und/oder vor der gegebenenfalls enthaltenen quaternären Ammoniumverbindung dem Melaminharz zugemischt werden.

10 Es wird ein antibakterielles Melaminharz in suspendierter Form erhalten, welches anschließend direkt, beispielsweise für die Laminatherstellung, weiterverarbeitet oder, beispielsweise durch Sprühtrocknen, in die Form eines Festharzes überführt und zu einem späteren Zeitpunkt seiner weiteren Verarbeitung zugeführt werden kann.

15 Bevorzugt ist eine Ausführungsform, bei welcher das antibakterielle Additiv während der Melaminharzsynthese zugemischt wird. In diesem Fall wird das bei der Melaminharzsynthese erhaltene Melaminharzvorkondensat abgekühlt und anschließend mit dem Additiv vermischt.

20 Vorteilhaft dabei ist, dass direkt aus den Rohstoffen für die Harzsynthese ohne zusätzlichen Zwischenisolierungsschritt des Melaminharzes ein antibakterielles Melaminharz hergestellt werden kann.

25 Weiter bevorzugt ist eine Ausführungsform, bei welcher das antibakterielle Additiv dem Melaminharz nach der Melaminharzsynthese zugemischt wird. In diesem Fall kann das Melaminharz als Flüssigharz in gelöster Form oder als Festharz vorliegen. Liegt es als Festharz vor, wird es vor dem Vermischen mit dem Additiv in die gelöste Form überführt.

30 Bei dieser Ausführungsform ist vorteilhaft, dass jedes beliebige auf dem Markt erhältliche Melaminharz durch einfaches Vermischen mit dem erfindungsgemäßigen Additiv in ein antibakterielles Melaminharz überführt werden kann.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein antibakterielles Laminat enthaltend ein antibakterielles Melaminharz sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen antibakteriellen Laminates.

5 Für die Laminatherstellung wird mindestens ein trockenes saugfähiges Flächengebilde mit dem antibakteriellen Melaminharz imprägniert.

Das saugfähige Flächengebilde liegt beispielsweise in Form von Papier, Pappe, Gewebe oder Vlies, Holzfurnieren, Holzfaserplatten oder Holzspanplatten vor, es enthält bevorzugt Cellulose und / oder Lignocellulose.

15 Das für die Laminatherstellung verwendete antibakterielle Melaminharz kann als Festharz oder als Flüssigharz vorliegen, üblicherweise wird es in Form einer wässrigen Lösung zur Laminatherstellung eingesetzt. Es kann weitere Zusatzstoffe wie beispielsweise Netz- oder Trennmittel, Plastifikatoren und Härter sowie sonstige übliche Zusätze enthalten.

Der Auftrag an antibakteriellem Melaminharz, bezogen auf das ursprünglich eingesetzte Flächengebilde beträgt üblicherweise 110 bis 130 Gew%.

20 Dabei wird ein antibakterielles Flächengebilde erhalten, welches vor der weiteren Verarbeitung getrocknet wird.

25 Das getrocknete antibakterielle Flächengebilde wird anschließend mit mindestens einem harzimprägnierten Flächengebilde als Zwischenschicht oder mit einem Trägermaterial wie beispielsweise Pressspanplatten bei üblichen Druck- und Temperaturbedingungen zu einem Laminat verpresst und dabei vollständig ausgehärtet.

30 Das so erhaltene antibakterielle Laminat weist neben den für Melaminharz-Lamine typischen exzellenten Werkstoff- und Oberflächeneigenschaften ausgezeichnete dauerhafte antibakterielle Eigenschaften auf.

Durch die antibakterielle Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Melaminharze gegen ein sehr breites Bakterienspektrum und sehr aggressive Bakterienkulturen bieten sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Beispielsweise können aus 5 thermoplastisch verarbeitbaren Melaminharzen antibakterielle Formteile hergestellt werden. Weiterhin können antibakterielle Pressmassen hergestellt werden. Darüber hinaus bieten die aus den Harzen hergestellten antibakteriellen Laminate vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. So können sie für 10 Möbeloberflächen oder Fußböden in allen Bereichen eingesetzt werden, wo besonderer Wert auf hygienische Bedingungen gelegt wird wie beispielsweise in Bad, Küche oder auch in Krankenhäusern.

Beispiel 1:

Herstellung des antibakteriellen Melamin Formaldehyd Harzes

15 500 g Melamin/Formaldehyd Harz (Agrolinz Melamin Italia) werden in 500 g Wasser gelöst, anschließend werden 3 g des Netzmittels Melpan NU02MF und 5 g des Härters Melpan A462 (herkömmliche Netz- und Trennmittel der Firma Agrolinz Melamin Italia) zugefügt. Diese wässrige Aminoplastvorkondensat - Mischung wird gerührt, bis eine klare Lösung erhalten wird.

20 Zu dieser Melaminharzlösung werden anschließend

- bei der Probe D 10 g technisches Zinkborat und
- bei der Probe E 2,5 g technisches Zinkborat, 2,5 g technisches Natriumborat und 1,25 g Benzalkoniumchlorid zugemischt

und 10 min gerührt bis eine homogene Suspension entsteht.

25 Herstellung des antibakteriellen Laminates

Mit dieser Suspension des antibakteriellen Melaminharzes wird ein weisses Dekorpapier (Dichte 80 g/m²) imprägniert. Das imprägnierte Dekorpapier wird anschließend 1 Stunde an der Luft, dann für 90 sec lang bei 120°C im 30 Trockenschrank bis zu einer Restfeuchte von etwa 7-8 Gew% getrocknet. Diese einmalige Imprägnierung ergab einen Gesamtharzauftrag von ca. 120-130 Gew% bezogen auf die Masse des ursprünglich eingesetzten trockenen weissen Dekorpapiers.

Dieses mit antibakteriellem Melamin/Formaldehyd Harz imprägnierte Dekorpapier wird mit vier Lagen eines mit einem Melamin/Formaldehyd Harz imprägnierten Kraftkernpapiers und eines ebenfalls mit einem Melamin/Formaldehyd Harz imprägnierten Gegenzugpapiers zu einem Mehrschichtlaminat verpresst. Dabei werden folgende Pressbedingungen angewandt: Pressdauer 2 min, Presstemperatur 150°C, Pressdruck 80 kg/cm², Rückkühlung auf 70°C. Das so erhaltene antibakterielle Laminat weist eine glänzende und transparente Oberfläche auf.

10 Untersuchung der antibakteriellen Wirkung

Als Maß für die antibakterielle Wirkung wird die Resistenz von Gram positiven und Gram negativen Bakterien untersucht. Die antimikrobielle Aktivität vom antibakteriellen Melamin/Formaldehyd Harz über einen Zeitraum von 24 Stunden wurde zunächst an sieben Bakterienarten und einer Hefe getestet. Die 15 Bakterienarten waren Escherichia Coli 14, Klebsiella Pneumoniae 13, Proteus Vulgaris 14, Salmonella typhi 1, Staphylococcus aureus 5, Enterococcus faecalis 1, Streptococcus pyogenes A22. Die Hefe war Candida albicans 494-Art. Die in dieser antimikrobiischen Untersuchung verwendeten Bakterienarten waren aus menschlichen Infektionen isoliert worden.

20 Zur Untersuchung der antimikrobiellen Aktivität wurde die Folienkontaktmethode in der modifizierten Form verwendet. Jede Probe wurde in einer trypischen Sojabrühre gezüchtet, um eine Mikrobenzahl von 10⁹ koloniebildenden Einheiten (colony-forming units CFUs) pro ml zu erreichen. Anschließend wurden diese 25 Kulturen mit sterilen Phosphatpuffern verdünnt, um Testkulturen von etwa 10⁵ CFUs/ml zu gewinnen. Vergleichbare Mengen der verdünnten Brühkulturen wurden anschließend auf die folgenden Proben aufgegeben:

- 1) Nährstoffagar in einer Petrischale (Kontrollmuster)
- 2) Standard Melaminharz Probe A (enthält kein antibakterielles Additiv)
- 30 3) Antibakterielles Melamin/Formaldehyd Harz Probe D
- 4) Antibakterielles Melamin/Formaldehyd Harz Probe E

Nach 0, 4, 8 und 24 Stunden wurden die Proben der aufgetragenen Kulturen entfernt, nacheinander im Verhältnis 1:10, 1:100 und 1:1000 verdünnt und

anschließend auf Mueller Hinton Agar (DIFCO) und Sabouraud-Dextrose-Agar (nur bei Candida albicans) platziert, um die Reduktion der lebensfähigen Bakterien als CFUs zu bestimmen.

5 Ergebnisse

Die Ergebnisse der antibakteriellen Wirkung der additivierten Melamin/Formaldehyd Harze für Bakterien Staphylococcus Aureus und Escherichia Coli sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Es sind die Proben D und E dargestellt, wobei die Probe D Zinkborat und die Probe E Zinkborat, Natriumborat und Benzalkoniumchlorid als antibakterielle Wirkstoffe enthält.

Aus den Abbildungen 1 und 2 ist ersichtlich, dass bei Verwendung der erfindungsgemäßen Borate als antibakterielle Additive (Proben D und E) eine deutlich raschere Abnahme der Bakterienkonzentration im Melamin/Formaldehyd

15 Harz auftritt als dies im nicht-additivierten Melamin/Formaldehyd Harz (StandardMF Harz A) der Fall ist.

Dies gilt wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, für verschiedene Bakterienarten wie beispielsweise Staphylococcus Aureus und Escherichia Coli.

Patentansprüche

1. Antibakterielles Additiv für Melaminharze, insbesondere für Melamin-Formaldehyd oder Melamin/Harnstoff-Formaldehydharze, **dadurch gekennzeichnet**, dass es mindestens ein Boratsalz als antibakteriellen Wirkstoff aufweist, wobei das Boratsalz ein Salz der Orthoborsäure H_3BO_3 und/oder der Metaborsäure HBO_2 und/oder von Polyborsäuren $H_{n-2}B_nO_{2n-1}$ ist.
- 10 2. Antibakterielles Additiv für Melaminharze nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Melaminharze durch Kondensation von Melamin oder Mischungen von Harnstoff mit Melamin mit Aldehyden oder Mischungen von Aldehyden wie beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd, Furfural, Glyoxal, Glutaraldehyd, Phthalaldehyd, Terephthalaldehyd, Isobutyraldehyd, Aceton oder Ketonen wie beispielsweise Methylethylketon und Diethylketon entstehen.
- 15 3. Antibakterielles Additiv für Melaminharze nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Melaminharze durch Umsetzung mit C₁-C₄-Alkoholen vererhert und/oder vererhert und anschließend mit C₄-C₁₈-Alkoholen und/oder Diolen umgeehert und/oder vererhert und mit Bisepoxiden partiell umgesetzt werden.
- 20 4. Antibakterielles Additiv für Melaminharze nach einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein Boratsalz durch folgende Formel beschrieben werden kann
- 25
- 30

$M_a B_b O_c * d H_2O$ und/oder

5 $M_a N_a \cdot B_b O_c * d H_2O$ wobei

a, a' = 1 oder 2

b = 1 bis 8

c = 1 bis 13

10 d = 0 bis 10

M, N = NH₄, Na, K, Li, Ca, Mg, Zn und wobei

M, N, a und a' gleich oder verschieden sein können.

15 5. Antibakterielles Additiv nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Boratsalz Na₂B₄O₇ * dH₂O mit d = 0, 5 oder 10; NaBO₂ *dH₂O mit d = 2 oder 4; NaB₅O₈*5H₂O; Na₂B₈O₁₃*4H₂O; Ca₂B₆O₁₁*5H₂O; NaCaB₅O₉*dH₂O mit d = 5 oder 8; LiBO₂*8 H₂O; LiB₅O₈*5H₂O; Li₂B₄O₇*3H₂O; K₂B₄O₇*4H₂O;

20 KB₅O₈*4H₂O; NH₄B₅O₈*4H₂O; (NH₄)₂B₄O₇*4H₂O; Zn₂B₆O₁₁*dH₂O mit d = 3,5, 7-7,5, 9 und/oder ZnB₂O₄*2H₂O ist.

6. Antibakterielles Additiv nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Boratsalz technisches Zinkborat ZnO * B₂O₃ * d H₂O mit 45 Gew% ZnO und 36 Gew% B₂O₃ oder technisches Natriumborat Na₂O * B₂O₃ * d H₂O mit d = 10 ist.

30 7. Antibakterielles Additiv nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es als einziges Boratsalz technisches Zinkborat ZnO * B₂O₃ * d H₂O aufweist.

8. Antibakterielles Additiv nach mindestens einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Menge an Boratsalz 0,1 bis 3 Gew%, bezogen auf die Menge des Melaminharzes, ist.

5 9. Antibakterielles Additiv nach mindestens einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Menge an Boratsalz 1 bis 2, 5 Gew%, bezogen auf die Menge des Melaminharzes, ist.

10 10. Antibakterielles Additiv nach mindestens einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Menge an Boratsalz 1,8 bis 2,2 Gew%, bezogen auf die Menge des Melaminharzes, ist.

15 11. Antibakterielles Additiv nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es zusätzlich mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel

$$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ |^{(+)} \\ \text{R}_4 - \text{N} - \text{R}_2 \quad \text{X}^{(-)} \\ | \\ \text{R}_3 \end{array}$$

mit $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{C}_1\text{-C}_5\text{-Alkyl}$,
 $\text{R}_4 = \text{C}_1\text{-C}_{20}\text{ Akyl oder Benzyl}$
und wobei $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ und R_4 gleich oder verschieden sein können und $\text{X} = \text{Chlorid oder Bromid}$ ist.

25 12. Antibakterielles Additiv nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung Benzalkoniumchlorid ist.

13. Antibakterielles Additiv nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass es technisches Zinkborat $\text{ZnO} * \text{B}_2\text{O}_3 * d \text{ H}_2\text{O}$ und/oder technisches Natriumborat $\text{Na}_2\text{O} * \text{B}_2\text{O}_3 * d \text{ H}_2\text{O}$ mit $d = 10$ und Benzalkoniumchlorid im Gewichtsverhältnis 2 : 2 : 1 aufweist.

14. Antibakterielles Additiv nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Menge an technischem Zinkborat und/ oder technischem Natriumborat und Benzalkoniumchlorid 0,1 bis 1 Gew%, bezogen auf die Menge des Melaminharzes, ist.

5

15. Antibakterielles Additiv nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Menge an technischem Zinkborat und/oder technischem Natriumborat und Benzalkoniumchlorid 0,2 bis 0,6 Gew%, bezogen auf die Menge des Melaminharzes, ist.

10

16. Antibakterielles Melaminharz enthaltend ein antibakterielles Additiv nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche.

15

17. Verfahren zur Herstellung eines antibakteriellen Melaminharzes nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein antibakterielles Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 15 mit einem in gelöster Form vorliegenden Melaminharz vermischt wird, wobei das Additiv dem Melaminharz in fester und/oder flüssiger Form zugemischt wird und wobei ein antibakterielles Melaminharz in suspendierter Form erhalten wird, welches anschließend direkt oder nach Überführung in ein Festharz zu einem späteren Zeitpunkt weiterverarbeitet wird.

20

18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass das antibakterielle Additiv während der Melaminharzsynthese nach Abkühlen des bei der Melaminharzsynthese erhaltenen Melaminharzvorkondensates zugemischt wird.

25

19. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass das antibakterielle Additiv nach der Melaminharzsynthese zugemischt wird, wobei das Zumischen zu einem als Flüssigharz in gelöster Form vorliegenden Melaminharz erfolgt oder bei Vorliegen eines Festharzes das Zumischen nach Überführung des Festharzes in die gelöste Form erfolgt.

30

5 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass das im Additiv enthaltene Boratsalz gemeinsam mit und/oder nach und/oder vor der quaternären Ammoniumverbindung mit dem Melaminharz vermischt wird.

10 21. Antibakterielles Laminat enthaltend ein antibakterielles Melaminharz nach Anspruch 16.

15 22. Verfahren zur Herstellung eines antibakteriellen Laminates nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass

- a. ein trockenes saugfähiges Flächengebilde mit dem in gelöster Form vorliegenden antibakteriellen Melaminharz imprägniert wird,
- b. das so erhaltene antibakterielle Flächengebilde getrocknet wird und
- c. das getrocknete antibakterielle Flächengebilde mit einer oder mehrerer harzimprägnierter Zwischenschichten oder einem Trägermaterial zu einem Laminat verpresst und vollständig ausgehärtet wird.

20 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Melaminharz weitere Zusatzstoffe wie beispielsweise Netz- oder Trennmittel, Plastifikatoren und Härter sowie sonstige übliche Zusätze enthält.

25 24. Verwendung eines antibakteriellen Laminates nach Anspruch 21 für Oberflächen und Fußböden.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein antibakterielles Additiv für Melaminharze, insbesondere für Melamin/Formaldehyd oder Melamin/Harnstoff/Formaldehyd Harze, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens ein Boratsalz als antibakteriellen Wirkstoff aufweist.

Dieses Additiv ermöglicht aufgrund seiner nur wenigen Einzelkomponenten eine einfache Einarbeitbarkeit in das Melaminharz sowie eine gute Kompatibilität und eine effektive und dauerhafte antibakterielle Wirkung im Melaminharz.

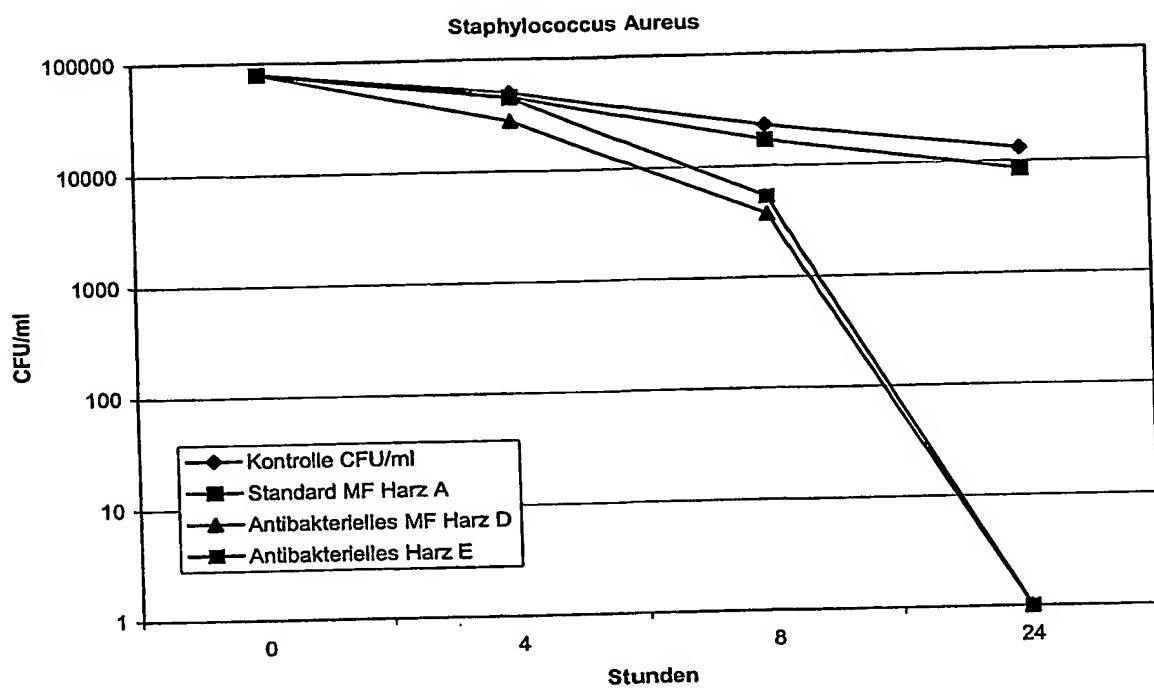


Abbildung 1: Antibakterielle Wirkung gegen *Staphylococcus Aureus*

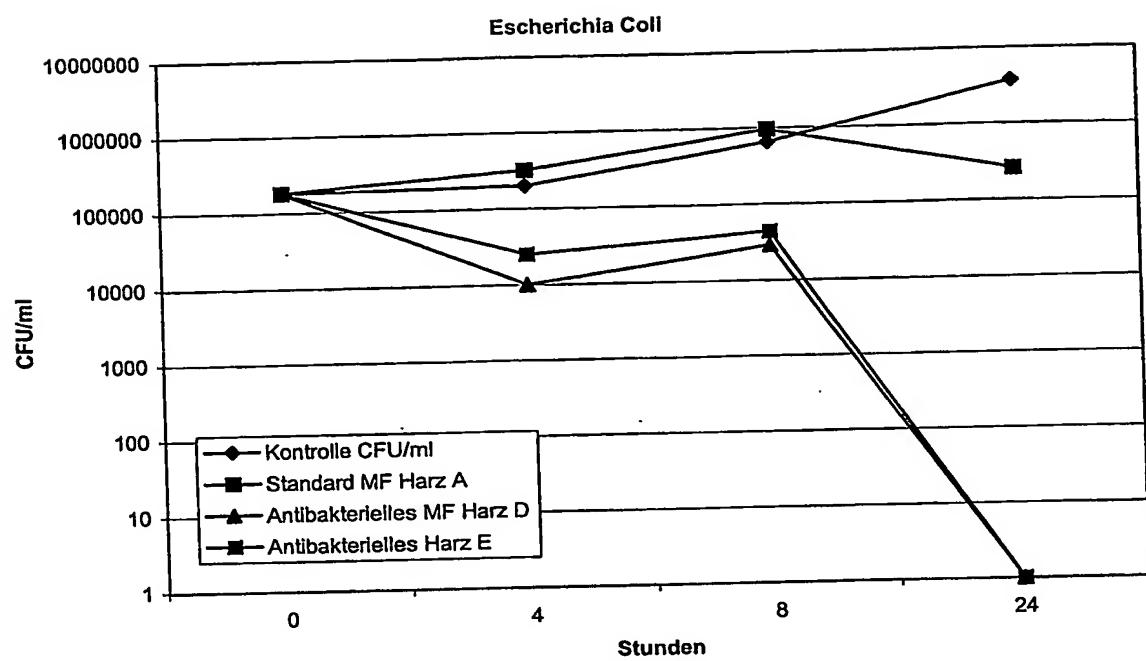


Abbildung 2: Antibakterielle Wirkung gegen Escherichia Coli

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.